



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 098 808
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 83810303.4

⑮ Int. Cl.³: **C 09 B 57/00, C 08 K 5/34,**
C 07 D 487/04

⑭ Anmeldetag: 04.07.83

⑯ Priorität: 08.07.82 CH 4171/82

⑰ Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,
CH-4002 Basel (CH)

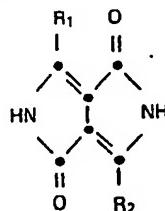
⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.01.84
Patentblatt 84/3

⑳ Erfinder: Cassar, Luigi, Dr., Via Orfeo 25, BOlogna (IT)
Erfinder: Iqbal, Abul, Dr., Im Schalengarten 1,
CH-4107 Ettingen (CH)
Erfinder: Rochat, Alain Claude, Dr.,
Schiffenenstrasse 38, CH-1700 Fribourg (CH)

㉑ Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

㉒ Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-(3,4-c)-pyrrolen.

㉓ Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-(3,4-c)-pyrrolen der Formel

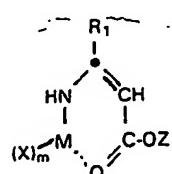


YCH₂COOZ und mit 1 Mol eines Nitrils der Formel R₁-CN oder R₂-CN, worin Y, Z, R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur umgesetzt und die Verbindung der Formel I isoliert.

Die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen eignen sich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material.

0 098 808 A2

worin R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol der Verbindung der Formel



EP

worin M, R₁, Z, X und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit 1 Mol einer Verbindung der Formel

Best Available Copy

- 1 -

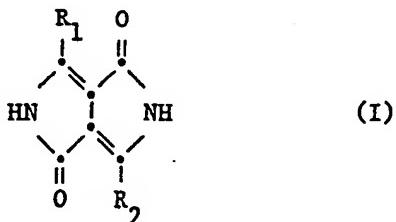
CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-14004/-

Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen, die wertvolle Pigmente darstellen. Tetrahedron Lett. 1974, 2549-52, beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo-[3,4-c]-pyrrol ausgehend von Benzoni-tril und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von aktiviertem Zink-Kupfer. Doch sind die bisher erzielten Ausbeuten ungenügend. Wählt man hingegen als Ausgangsstoffe die Verbindungen gemäss nachfolgender Erfindungsdefinition, so erhält man die gewünschten Pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole in wesentlich höherer Ausbeute und Reinheit. Außerdem lassen sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren gezielt und einheitlich asymmetrische 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrole herstellen. Dass zudem die erfindungsgemäss Kombination der Ausgangsstoffe zu den gewünschten Pigmenten führt, war umso überraschender, als gemäss Tetrahedron Lett. 1974, 2549-52, die Verbindungen der Formel II dimerisieren sollten und nicht mit den anderen beiden Komponenten reagieren könnten.

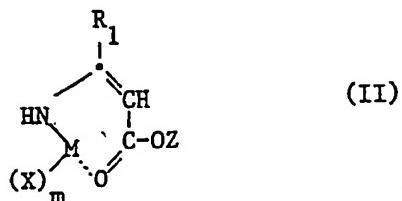
Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen der Formel



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander isocyclische aromatische oder nicht-basische heterocyclische aromatische Reste bedeuten, dadurch ge-

- 2 -

kennzeichnet, dass man 1 Mol der Verbindung der Formel



worin M ein Metallatom, Z Alkyl oder Aryl, X Halogen oder Acetat, und m eine Zahl von Null bis 2 bedeuten, mit 1 Mol einer Verbindung der Formel



worin Y Halogen bedeutet,

und mit 1 Mol eines Nitrils der Formel



in einem organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur umgesetzt und die Verbindung der Formel I isoliert.

Die Reste R_1 und R_2 können verschieden oder gleich sein. Bedeuten R_1 und R_2 isocyclische aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tetra-cyclische, insbesondere mono- oder bicyclische Reste, also Phenyl, Diphenylyl oder Naphthyl. Bedeuten R_1 und R_2 nicht-basische heterocyclische aromatische Reste, dann vorzugsweise mono- bis tricyclische. Diese können rein heterocyclisch sein oder einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere ankondensierte Benzolringe enthalten, wie z.B. Thienyl, Furoyl, Thiophenyl, Cumaryl oder Benzfuranyl. Sowohl die isocyclischen wie die heterocyclischen aromatischen Reste können die üblichen nicht-wasserlöslichmachenden Substituenten aufweisen, wie:

1) Halogenatome, beispielsweise Chlor, Brom oder Fluor.

2) Verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit vorzugsweise 1 bis 18,

insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen. Diese Alkylgruppen können nicht-wasserlöslichmachende Substituenten aufweisen, wie beispielsweise Fluor, Hydroxy, Cyano, $-OCOR_3$, $-OR_4$, $-COOR_3$, $-CONR_4R_5$ oder $-R_3-OCONHR_3$, worin R_3 Alkyl, Aryl, wie Naphthyl, oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Benzyl oder einen heterocyclischen Rest, R_4 und R_5 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano oder Hydroxy substituiertes Alkyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl, insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten, oder worin R_4 und R_5 zusammen mit dem N-Atom einen 5-6-gliedrigen Heteroring bilden, wie beispielsweise einen Morpholin-, Piperidin- oder Phthalimidring. Weitere mögliche Substituenten an den Alkylgruppen sind mono- oder dialkylierte Aminogruppen, Arylreste, wie Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl, oder ferner nicht-basische heterocyclische aromatische Reste, wie z.B. die 2-Thienyl- oder 6-Benzimidazolonylreste.

Enthalten die unter 2) genannten Substituenten ihrerseits wieder Alkyl, so kann dieses Alkyl verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome enthalten.

Beispiele von unsubstituierten oder substituierten Alkylgruppen sind Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, n-Pentyl, n-Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, n-Heptyl, n-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Hydroxymethyl, Trifluormethyl, Trifluoräthyl, Cyanmethyl, Methoxycarbonylmethyl, Acetoxymethyl oder Benzyl.

3) Die Gruppe $-OR_6$, worin R_6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl, oder $-O$ -Alkyl substituiertes Phenyl, C_5-C_6 -Cycloalkyl,

- 4 -

Aralkyl oder einen nicht-basischen heterocyclischen Rest bedeutet.
In den Definitionen von R₆ vorkommendes Alkyl kann die unter 2) für
Alkyl als bevorzugt angegebenen Anzahlen von C-Atomen haben. Als Bei-
spiele von R₆ seien genannt: Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl,
Trifluoräthyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-
Methylphenyl, α- oder β-Naphthyl, Cyclohexyl, Benzyl, Thienyl oder
Pyranylmethyl.

4) Die Gruppe -SR₆, worin R₆ die unter 3) angegebene Bedeutung hat.
Als Beispiele für R₆ seien genannt: Methyl, Aethyl, n-Propyl, Iso-
propyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methyl-
phenyl, α- oder β-Naphthyl, Cyclohexyl, Benzyl, Thienyl oder Pyranyl-
methyl.

5) Die Cyangruppe.

6) Die Gruppe der Formel -COOR₃, worin R₃ die unter 2) angegebene Be-
deutung hat. Als Beispiele für R₃ seien genannt: Methyl, Aethyl, Iso-
propyl, tert.-Butyl, n-Butyl, Phenyl, Benzyl oder Furfuryl.

7) Die Gruppe der Formel -COR₆, worin R₆ die unter 3) angegebene Be-
deutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methyl, Aethyl, tert.-Butyl,
Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl
oder α- bzw. β-Naphthyl.

8) Die Gruppe der Formel -NR₇COR₃, worin R₃ die unter 2) angegebene
Bedeutung hat, R₇ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, beispielsweise Naphthyl

oder insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, Alkyl oder -O-Alkyl substituiertes Phenyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Aralkyl oder den Rest -COR₃ bedeutet, wobei zwei Reste -COR₃ zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen Ring bilden können. In den Definitionen von R₇ vorkommendes Alkyl kann z.B. eine der unter 2) als bevorzugt angegebenen Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele seien genannt: Acetyl-amino, Propionylamino, Butyrylamino, Benzoylamino, p-Chlorbenzoylamino, p-Methylbenzoylamino, N-Methylacetylamino, N-Methyl-benzoylamino, N-Succinimido oder N-Phthalimido.

9) Die Gruppe der Formel -NR₆COOR₃, worin R₃ und R₆ die unter 2) bzw. 3) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die Gruppen -NHC₃COOCH₃, NHCOOC₂H₅ oder NHCOOC₆H₅ genannt.

10) Die Gruppe der Formel -NR₆CONR₄R₅, worin R₆, R₅ und R₄ die unter 3) und 2) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Ureido, N-Methylureido, N-Phenylureido oder N,N-2',4'-Dimethylphenyl-ureido.

11) Die Gruppe der Formel -NHSO₂R₃, worin R₃ die unter 2) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methansulfonylamino, Phenylsulfonylamino, p-Toluylsulfonylamino oder β-Naphthylsulfonyl-amino.

12) Die Gruppen der Formel -SO₂R₃ oder SOR₃, worin R₃ die unter 2) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele seien genannt: Methylsulfonyl, Aethylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Naphthylsulfonyl, Phenylsulfoxidyl.

13) Die Gruppe der Formel -SO₂OR₃, worin R₃ die unter 2) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R₃ seien genannt: Methyl, Aethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, α- oder β-Naphthyl.

14) Die Gruppe der Formel -CONR₄R₅, worin R₄ und R₅ die unter 2)

- 6 -

angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Carbamoyl, N-Methylcarbamoyl, N-Aethylcarbamoyl, N-Phenylcarbamoyl, N,N-Dimethyl-carbamoyl, N-Methyl-N-Phenylcarbamoyl, N- α -Naphthylcarbamoyl, oder N-Piperidylcarbamoyl.

15) Die Gruppe der Formel $-\text{SO}_2\text{NR}_4\text{R}_5$, worin R_4 und R_5 die unter 2) angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien genannt: Sulfamoyl, N-Methylsulfamoyl, N-Aethylsulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl oder N-Morpholylsulfamoyl.

16) Die Gruppe der Formel $-\text{N}=\text{N}-\text{R}_8$, worin R_8 den Rest einer Kupplungskomponente oder einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder $-\text{O}-\text{Alkyl}$ substituierten Phenylrest bedeutet. In den Definitionen von R_8 vorkommendes Alkyl kann z.B. eine der unter 2) als bevorzugt angegebenen Anzahl C-Atome haben. Als Beispiele für R_8 seien genannt: die Acetoacetarylid-, Pyrazolyl-, Pyridonyl-, o- oder p-Hydroxyphenyl-, o-Hydroxynaphthyl-, p-Aminophenyl-, oder p-N,N-Dimethylaminophenylreste.

17) Die Gruppe der Formel $-\text{OCOR}_3$, worin R_3 die unter 2) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Aethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

18) Die Gruppe der Formel $-\text{OCONHR}_3$, worin R_3 die unter 2) angegebene Bedeutung hat. Als Beispiele für R_3 seien genannt: Methyl, Aethyl, Phenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl.

X und Y in den Verbindungen der Formel II bzw. III können als Halogen beispielsweise Chlor, Brom, Jod bedeuten.

Bedeutet Z in den Verbindungen der Formel II und III Alkyl, so kann dieser verzweigt oder unverzweigt sein und vorzugsweise 1 bis 12, vor allem 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 5 C-Atome enthalten. Beispiele für Alkyl sind Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl,

- 7 -

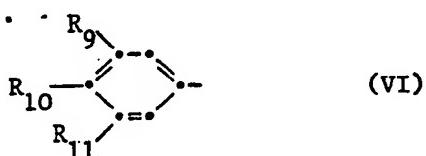
n-Octyl und 1,1,3,3-Tetramethylbutyl.

Aryl als Bedeutung von Z in den Verbindungen der Formel II und III bedeutet insbesondere unsubstituiertes oder durch Halogen, wie Chlor, C_1-C_6 -Alkyl, wie Methyl, Aethyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, oder C_1-C_6 -Alkoxy, wie Methoxy oder Aethoxy substituiertes Phenyl. Aryl bedeutet bevorzugt unsubstituiertes Phenyl.

M in den Verbindungen der Formel II kann als Metallatom insbesondere ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metallatom bedeuten, wie beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Zink, Kupfer oder Aluminium. Das Metallatom ist bevorzugt Zink.

Im erfindungsgemässen Verfahren verwendet man als Ausgangsstoffe bevorzugt Verbindungen der Formel II, worin R_1 unsubstituiertes oder nicht wasserlöslichmachende Substituenten aufweisendes Phenyl oder Naphthyl bedeutet.

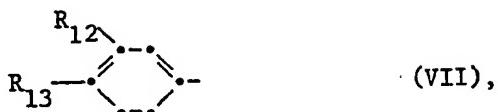
Vor allem verwendet man als Ausgangsstoffe bevorzugt Verbindungen der Formel II, worin R_1 den Rest der Formel VI bedeutet,



worin R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Carbamoyl, Cyano, Trifluormethyl, C_2-C_{13} -Alkylcarbamoyl, C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_1-C_{12} -Alkylmercapto, C_2-C_{13} -Alkoxy-carbonyl, C_2-C_{13} -Alkanoylamino, unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1-C_{12} -Alkyl oder C_1-C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenoxy, Phenylmercapto, Phenoxy carbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzoylamino bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten R_9 , R_{10} und R_{11} Wasserstoff bedeutet.

Insbesondere verwendet man als Ausgangsstoffe Verbindungen der For-

mel II, worin R_1 der Rest der Formel VII bedeutet



worin einer der Substituenten R_{12} und R_{13} Chlor, Brom, C_1-C_4 -Alkyl, Cyano, C_1-C_4 -Alkoxy, unsubstituiertes oder durch Chlor oder Methyl substituiertes Phenoxy, Carbamoyl, C_2-C_5 -Alkylcarbamoyl, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylcarbamoyl bedeutet, und der andere Wasserstoff ist.

In bevorzugt als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen der Formel II bedeuten X Brom oder Chlor, M Natrium, Kalium, Magnesium oder Zink, m Null oder 1, und Z Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen.

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel II bedeuten X Brom, M Zink, m die Zahl 1, und Z Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen.

In den Verbindungen der Formel III, die bevorzugt als Ausgangsstoffe verwendet werden, bedeutet Y Brom oder Chlor und Z Alkyl mit 1 bis 8, vor allem 1 bis 5 C-Atomen. Besonders bevorzugt verwendet man Bromessigsäuremethyl- oder -äthylester.

Im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt als Verbindungen der Formeln IV und V verwendete Nitrile sind solche, in denen R_1 und R_2 unsubstituiertes oder nicht-wasserlöslichmachende Substituenten aufweisendes Phenyl oder Naphthyl bedeuten. Besonders bevorzugt verwendet man Nitrile der Formeln IV und V, worin R_1 und R_2 Reste der Formel VI, vor allem der Formel VII bedeuten.

Mit Interesse verwendet man als Ausgangsstoffe Verbindungen der Formel II und V, worin R_1 und R_2 voneinander verschieden sind.

Man führt die Umsetzung der Verbindungen der Formeln II und III mit der Verbindung der Formel IV oder V in einem organischen Lösungsmittel durch. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise

- 9 -

Aether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol oder Diphenyläther oder Glykoläther, wie Aethylenglycoldimethyläther, Aethylenglykoldiäthyläther, Diäthylenglycoldimethyläther, oder Diäthylenglykoldiäthyläther, ferner dipolar-aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon, wie Benzol oder durch Alkyl oder Halogen substituiertes Benzol, wie Toluol, Xylool, Trimethylbenzol, Isopropylbenzol oder Chlorbenzole. Zudem ist es auch möglich, als Lösungsmittel das umzusetzende Nitril der Formel IV bzw. V zu verwenden, falls es im Temperaturbereich flüssig ist, in dem die Umsetzung erfolgt. Die genannten Lösungsmittel können auch als Mischungen eingesetzt werden. Zweckmässigerweise verwendet man 5 bis 20 Gew.-Teile Lösungsmittel auf 1 Gew.-Teil an der Gesamtmenge der Reaktionsteilnehmer.

Im erfindungsgemässen Verfahren verwendet man bevorzugt einen Aether oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, insbesondere Aethylenglycoldimethyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Toluol, o-, m-, p-Xylool, Trimethylbenzol oder Isopropylbenzol.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird insbesondere bei einer Temperatur von 60 bis 160° C, vorzugsweise 90 bis 140° C durchgeführt.

Die Verbindung der Formel I kann durch Abfiltrieren isoliert werden. Dabei geht man zweckmässig so vor, dass man vor dem Filtrieren die Reaktionslösung mit einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Aceton, verdünnt, und nach dem Filtrieren die Verbindung der Formel I mit Wasser wäscht. Zusätzlich zum Wasser kann man beim Waschen eine anorganische oder organische Säure verwenden, wie beispielsweise Salzsäure oder Essigsäure.

- 10 -

Bei erfindungsgemässer Herstellung der Verbindungen der Formel I ist es grundsätzlich möglich, bei tieferer Temperatur alle Komponenten vorzulegen und dann das Gemisch in den Bereich der Reaktionstemperatur zu erwärmen, oder in beliebiger Reihenfolge die einzelnen Komponenten im Bereich der Reaktionstemperatur zueinander zuzugeben.

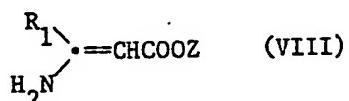
Eine bevorzugte Ausführungsform, die sich in der Regel besonders günstig auf die Ausbeute auswirkt, besteht darin, dass man die Verbindung der Formel II zusammen mit dem aromatischen Nitril der Formel IV oder V vorlegt und die Verbindung der Formel III im Bereich der Reaktions temperatur zudosiert. Es ist durchaus möglich, das erfindungsgemäss Verfahren nicht nur batchweise, sondern auch kontinuierlich durchzuführen.

Wenn es auch in der Regel genügt, die Reaktanden in stöchiometrischen Mengen einzusetzen, so kann es sich günstig auf die Ausbeute aus wirken, wenn man insbesondere die Verbindungen der Formel IV bzw. V in einem Ueberschuss von bis etwa 2,5 Mol auf 1 Mol der Verbindung der Formel II verwendet.

Das erfindungsgemäss Verfahren erlaubt mit sehr hoher Selektivität die Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ voneinander verschieden sind.

Die Verbindungen der Formel III, IV und V sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Die Verbindungen der Formel II können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel VIII



worin R₁ und Z die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Metall M oder Metallsalz MX_m, wobei M, X und m die oben angegebene Bedeutung

- 11 -

haben, unter an sich bekannten Bedingungen umgesetzt. Die Verbindungen der Formel VIII ihrerseits lassen sich nach verschiedenen bekannten Verfahren herstellen, beispielsweise durch Umsetzung von Cyanoessigsäureestern mit metallorganischen Verbindungen des Typs R_1MgX , wobei X Halogen bedeutet.

Je nach Art ihrer Substituenten und der zu färbenden Polymeren können die Verbindungen der Formel I auch als polymerlösliche Farbstoffe verwendet werden. In der Regel jedoch verwendet man die Verbindungen der Formel I als Pigmente für hochmolekulare organische Materialien. Dabei lassen sich die Pigmente im allgemeinen direkt in der Form einsetzen, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallen.

Je nach Verwendungszweck kann man die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Pigmente in eine deckendere oder transparentere Form überführen.

Man kann das Pigment nach der Hydrolyse zuerst isolieren und nachträglich in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel erwärmen, gegebenenfalls unter Druck, um die deckende Form zu erlangen. Vorzugsweise verwendet man solche organische Lösungsmittel, die über 80° C sieden. Als besonders geeignet erweisen sich durch Halogenatome, Alkyl- oder Nitrogruppen substituierte Benzole, wie Xylole, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder Nitrobenzol, sowie Pyridinbasen, wie Pyridin, Picolin oder Chinolin, ferner Ketone, wie Cyclohexanon, Aether, wie Aethylen-glykolmonomethyl- oder -monoäthyläther, Amide, wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Man kann die Nachbehandlung auch in Wasser in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln und/oder mit Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen durchführen.

- 12 -

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den Verbindungen der Formel I gefärbt bzw. pigmentiert werden können, sind z.B. Celluloseäther und -ester, wie Aethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutylat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, z.B. Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyäthylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

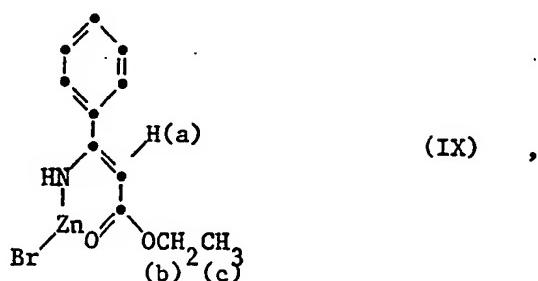
Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäss zu verwendenden Pigmente als Toner oder in Form von Präparaten einzusetzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material setzt man die Verbindungen der Formel I in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.% ein.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Drucken, zeichnen sich durch grosse Farbstärke, gute Dispergierbarkeit, gute Ueberlackier-, Migrations-, Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, sowie durch einen guten Glanz aus.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Prozenten bedeuten Gewichtsprozente.

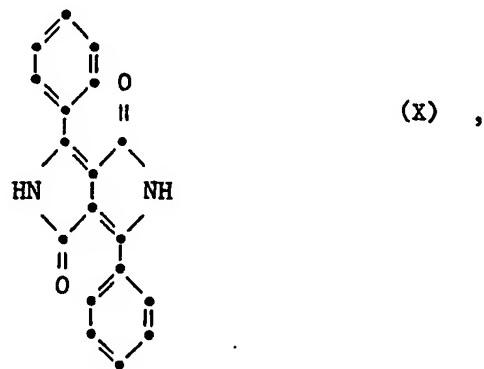
- 13 -

Beispiel 1: Eine Lösung von 9,3 g (0,05 Mol) Allylzinkbromid in 150 ml Tetrahydrofuran wird zu einer Lösung von 9,55 g (0,05 Mol) β -Aminozimtsäureäthylester in 50 ml Tetrahydrofuran gegeben und während 3 Stunden bei 10° C umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter Vakuum erhält man das Salz der Formel IX



Das mittels ¹H-NMR in CD₃CN auf einem 250 MHz Bruker NMR-Spektrophotometer charakterisiert wird und folgende Werte für die chemischen Verschiebungen zeigt: δ(a) 5,14 ppm, δ(b) 4,26 ppm, δ(c) 1,23 ppm.

Das Salz der Formel IX wird in 50 ml Benzonitril gelöst und mit 8,35 g (0,05 Mol) Bromessigsäureäthylester versetzt. Das Gemisch wird 8 Stunden bei 120° C gerührt. Dann kühlt man die rote Suspension ab, versetzt sie mit 50 ml Aceton und röhrt weitere 10 Minuten. Nach dem Filtrieren wäscht man den Rückstand mit Aceton, kocht ihn zur Reinigung in 25 ml Eisessig während 4 Stunden bei Rückflusstemperatur, filtriert und wäscht nochmals mit Aceton. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° C erhält man 3,2 g (22 % der Theorie bezogen auf Bromessigsäureäthylester) reines Pigment der Formel X



- 14 -

das in PVC eingearbeitet eine rote Färbung ergibt.

Mikroanalyse: C₁₈H₁₂N₂O₂ MG 288,3

Ber. : C 74,99 % H 4,22 % N 9,72 %

Gef. : C 74,70 % H 4,40 % N 9,85 %

Beispiel 2: 0,8 g Cu(OCOCH₃)₂•H₂O werden in 25 ml Eisessig bei 90° C gelöst und mit 14,4 g (0,22 Mol) Zinkstaub versetzt. Das Gemisch wird 1 Minute gerührt, dekantiert und mit Eisessig und Benzonitril gewaschen. Das so aktivierte Zink, welches noch 9 ml Benzonitril enthält, wird zu 50 ml (0,5 Mol) Benzonitril gegeben und mit 0,05 g Jod versetzt. Unter Stickstoffatmosphäre tropft man innert etwa 1 Stunde bei 20° C 22,1 ml (0,2 Mol) Bromessigsäureäthylester zu. Nach beendetem Zutropfen wird das Gemisch 12 Stunden bei 20° C gerührt. ¹H-NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie zeigen, dass sich der Bromessigsäureäthylester vollständig umgesetzt hat und 0,2 Mol (67,0 g) des Salzes der Formel IX im Gemisch vorliegen.

Zu diesem Gemisch, das das Salz der Formel IX enthält, werden 100 ml Xylol und 22,1 ml (0,2 Mol) Bromessigsäureäthylester zugegeben. Nach 10 Stunden Rühren bei 130° C wird die rote Suspension abgekühlt, mit 50 ml Aceton versetzt, 10 Minuten gerührt, filtriert und mit Aceton gewaschen. Nach dem Kochen in Eisessig, Abfiltrieren, Waschen mit Aceton und Trocknen erhält man 12,5 g (43 % der Theorie bezogen auf das Salz der Formel IX) des Pigmentes der Formel X.

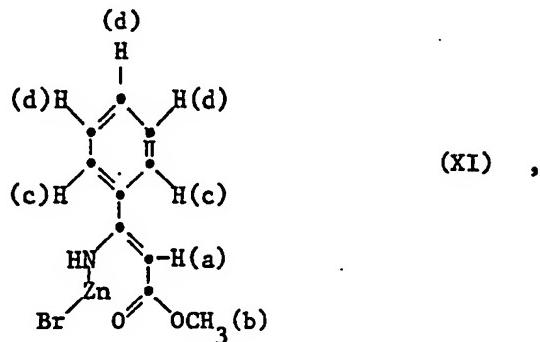
Bei der Destillation des Filtrates gewinnt man 45 g Benzonitril und 16 g Bromessigsäureäthylester zurück. Die Ausbeute am Pigment der Formel X beträgt bezogen auf umgesetztes Benzonitril 63 % und bezogen auf umgesetzten Bromessigsäureäthylester 28 %.

Beispiel 3: 5,1 g 45 %ige Natrium-Dispersion werden in 100 ml Xylol vorgelegt und mit einer Lösung von 17,7 g β-Aminozimtsäuremethylester in 100 ml Xylol versetzt. Das Gemisch wird auf 60 bis 70° C erwärmt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Man gibt 22,5 g Zinkbromid zu und röhrt

- 15 -

30 Minuten bei 40° C. Zu dem so in situ hergestellten Zinksalz des β-Aminozimtsäuremethylesters gibt man eine Mischung aus 11,1 ml Bromessigsäuremethylester und 10,3 ml Benzonitril hinzu. Die resultierende gelbe Suspension wird auf 110° C erwärmt und bei dieser Temperatur 15 Stunden gerührt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit 40 ml Eisessig versetzt und 15 Minuten bei 100° C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 80° C gibt man unter Röhren 200 ml Aceton hinzu, filtriert den ausgefallenen Rückstand ab, wäscht mit Aceton nach und trocknet im Vakuum bei 80° C. Das erhaltene rote Pulver ist gemäss Elementaranalyse identisch mit dem Pigment der Formel X von Beispiel 1.

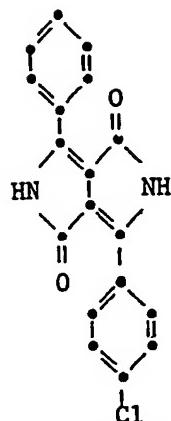
Beispiel 4: Aus 9,3 g (0,05 Mol) Allylzinkbromid und 8,35 g (0,05 Mol) β-Aminozimtsäuremethylester wird analog Beispiel 1 das Salz der Formel XI hergestellt



das mittels ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert wird (WM 250 MHz Bruker NMR-Spektralphotometer, CD_3CN):
 δ (a) 4,88 ppm (s), δ (b) 3,63 ppm (s), δ (c) 7,59 ppm (m),
 δ (d) 7,46 ppm (m).

Das Salz der Formel XI wird in 30 ml Xylool suspendiert und mit 8,35 g (0,05 Mol) Bromessigsäuremethylester sowie 15,5 g (0,113 Mol) p-Chlorbenzonitril versetzt. Das Gemisch wird während 8 Stunden bei 120° C gerührt. Nach dem Aufarbeiten wie in Beispiel 1 erhält man 4,2 g (26 % der Theorie bezogen auf Bromessigsäuremethylester) des Pigmentes der Formel XII

- 16 -



(XII) ,

das in PVC eingearbeitet eine rote Färbung ergibt.

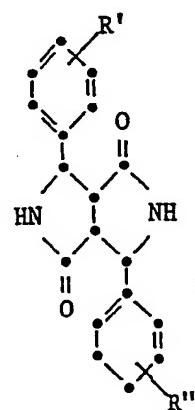
Analyse : $C_{18}H_{11}N_2O_2Cl$ MG 322,5

Ber.: C 66,99 % H 3,44 % N 8,68 % Cl 10,99 %

Gef.: C 66,50 % H 3,63 % N 8,54 % Cl 10,40 %

 λ_{max} (nm) gemessen in Dimethylformamid: 471/504Beispiele 5 bis 8: Analog Beispiel 4 erhält man weitere Pigmente der

Formel

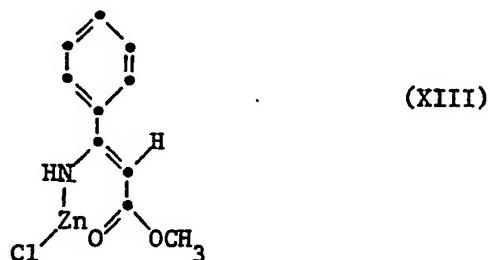


worin R' und R'' die in der folgenden Tabelle aufgeführten Bedeutungen haben.

- 17 -

Beispiel	R'	R''	Farbe in PVC	λ_{max} (nm) gemessen in Dimethylformamid
5	p-CN	H	rot	470 / 504
6	p-CH ₃	H	rot	470 / 505
7	p-CH ₃	p-CN	rot	498 / 520
8	p-Cl	p-CN	rot	488 / 520

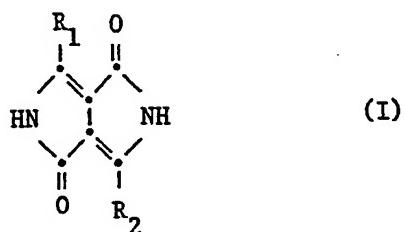
Beispiel 9: 7,2 g des gemäss Beispiel 2 aktivierten Zinkes werden in 25 ml Benzonitril aufgeschlämmt und unter Stickstoffatmosphäre mit 8,75 ml Chloressigsäuremethylester über Nacht bei 65° C umgesetzt. ¹H-NMR-Analyse der Reaktionslösung zeigt eine 40%ige Umsetzung zum Salz der Formel XIII



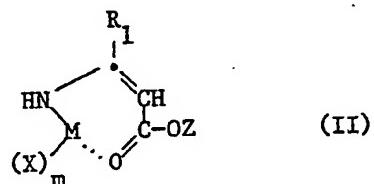
Man gibt 25 ml Xylool und 8,75 ml Chloressigsäuremethylester hinzu und lässt das Gemisch 7 Stunden bei Rückflusstemperatur reagieren. Anschliessend wird analog Beispiel 2 aufgearbeitet. Man erhält 1,4 g (10 % d. Theorie bezogen auf das Salz der Formel XIII) des Pigmentes der Formel X.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen der Formel



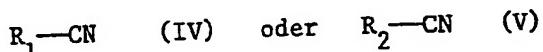
worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander isocyclische aromatische oder nicht-basische heterocyclische aromatische Reste bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol der Verbindung der Formel



worin M ein Metallatom, Z Alkyl oder Aryl, X Halogen oder Acetat, und m eine Zahl von Null bis 2 bedeuten, mit 1 Mol einer Verbindung der Formel



worin Y Halogen bedeutet, und mit 1 Mol eines Nitrils der Formel

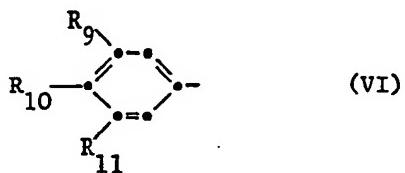


in einem organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur umgesetzt und die Verbindung der Formel I isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoff eine Verbindung der Formel II verwendet, worin R_1 unsubstituierte oder nicht-wasserlöslichmachende Substituenten aufweisen des Phenyl oder Naphthyl bedeutet.

- 19 -

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin R₁ den Rest der Formel VI bedeutet,



worin R₉, R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Carbamoyl, Cyano, Trifluormethyl, C₂-C₁₃-Alkylcarbamoyl, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylmercapto, C₂-C₁₃-Alkoxycarbonyl, C₂-C₁₃-Alkanoylamino, unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiertes Phenoxy, Phenylmercapto, Phenoxy carbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzoylamino bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten R₉, R₁₀ und R₁₁ Wasserstoff bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin R₁ den Rest der Formel VII bedeutet



worin einer der Substituenten R₁₂ und R₁₃ Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes oder durch Chlor oder Methyl substituiertes Phenoxy, Carbamoyl, C₂-C₅-Alkylcarbamoyl, unsubstituiertes oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylcarbamoyl bedeutet, und der andere Wasserstoff ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II verwendet, worin X Brom, M Zink, m die Zahl 1 und Z Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel III verwendet, worin Y Brom und Z Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten.

- 20 -

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nitril der Formel IV oder V verwendet, worin R₁ und R₂ unsubstituierte oder nicht-wasserlöslichmachende Substituenten aufweisendes Phenyl oder Naphthyl bedeuten.

8. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nitril der Formel IV oder V verwendet, worin R₁ und R₂ den Rest der Formel VI bedeuten.

9. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Nitril der Formel IV oder V verwendet, worin R₁ und R₂ den Rest der Formel VII bedeuten.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoffe Verbindungen der Formel II und V verwendet, worin R₁ und R₂ voneinander verschieden sind.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel einen Aether oder einen aromatischen Kohlenwasserstoff verwendet.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel das umzusetzende Nitril der Formel IV bzw. V verwendet.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsteilnehmer bei einer Temperatur von 60 bis 160° C umsetzt.

14. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Verbindungen der Formel I als Pigmente für hochmolekulares organisches Material.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

0 098 808
A3

⑰

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 83810303.4

⑳ Int. Cl.³: **C 09 B 57/00, C 08 K 5/34,**
C 07 D 487/04

㉑ Anmeldetag: 04.07.83

㉒ Priorität: 08.07.82 CH 4171/82

㉓ Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel
(CH)

㉔ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.01.84
Patentblatt 84/3

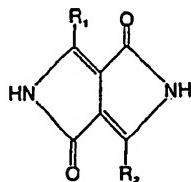
㉕ Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

㉖ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 28.11.84 Patentblatt 84/48

㉗ Erfinder: Cassar, Luigi, Dr., Via Orfeo 25, BOlogna (IT)
Erfinder: Iqbal, Abul, Dr., Im Schalengarten 1,
CH-4107 Ettingen (CH)
Erfinder: Rochat, Alain Claude, Dr.,
Schiffenenstrasse 38, CH-1700 Fribourg (CH)

㉘ Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-(3,4-c)-pyrrolen.

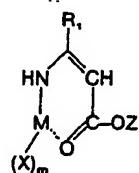
㉙ Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]-pyrrolen der Formel



worin R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol der Verbindung der Formel

oder R₂-CN, worin Y, Z, R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur umsetzt und die Verbindung der Formel I isoliert.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen eignen sich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material.



EP 0 098 808 A3
worin M, R₁, Z, X und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit 1 Mol einer Verbindung der Formel YCH₂COOZ und mit 1 Mol eines Nitrils der Formel R₁-CN



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

00000000
Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0303

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	TETRAHEDRON LETTERS, Nr. 29, 1974, Seiten 2549-2552, Pergamon Press, Oxford, GB; D.G. FARNUM et al.: "Attempted reformatkskii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole. A lactam analogue of pentalene" * Insgesamt *	1	C 09 B 57/00 C 08 K 5/34 C 07 D 487/04
P, A	EP-A-0 061 426 (CIBA-GEIGY) * Seite 1, Formel 1 *	1	

RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3)			
C 09 B C 07 D			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 23-08-1984	Prüfer DAUKSCH H.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.